

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62275106  
PUBLICATION DATE : 30-11-87

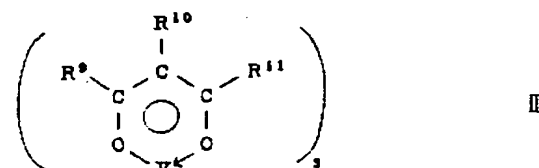
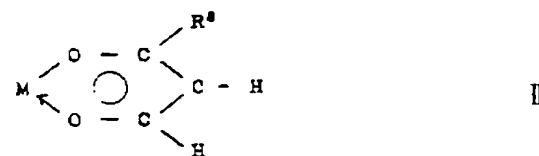
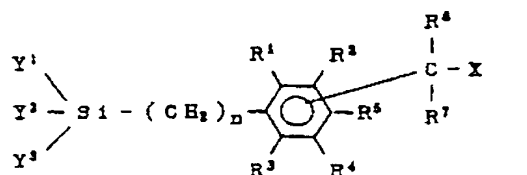
APPLICATION DATE : 23-05-86  
APPLICATION NUMBER : 61117552

APPLICANT : TOA NENRYO KOGYO KK;

INVENTOR : UEKI SATOSHI;

INT.CL. : C08F 10/00 C08F 4/64

TITLE : CATALYST FOR OLEFIN  
POLYMERIZATION



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the title catalyst with which the slurry polymerization of an olefin can be performed, comprising a specified solid catalyst component carrying a vanadium compound and a specified organometallic compound.

CONSTITUTION: A metal oxide (a) which is an oxide of an element selected from the elements of Groups II-IV of the periodic table and preferably freed of adsorbed water is contacted with 1 mol of a silicon compound (b) of formula I (wherein Y¹-Y₃ are each a halogen or a 1-8C hydroxycarbonyl, n is 1-9, R¹-R⁵ are each H or a 1-8C hydrocarbonyl, R⁶ and R⁷ are each H or a 1-3C alkyl and X is a halogen) at a molar ratio (b/a) of 0.005-10 and contacted with 0.1-20 mol of an organoalkali metal compound (c) of formula II (wherein M is an alkali metal and R⁸ is 1-8C hydrocarbonyl) and further contacted with 0.1-10 mol of a vanadium compound (d) of formula III (wherein R⁹-R¹¹ are each R¹ provided that at least one of them is H but all are not H) to obtain a solid catalyst component (A). Component A is mixed with 1-1,000 g/mol, per g. atom of V in component A, of an organometallic compound (B) having a metal of Groups I, II or III of the periodic table.

COPYRIGHT: (C)1987, JPO&Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-275106

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月30日

C 08 F 10/00  
4/64

MFG

A-8319-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン重合用触媒

⑯ 特 願 昭61-117552

⑰ 出 願 昭61(1986)5月23日

⑱ 発 明 者 曾 我 和 雄 東京都千代田区四番町8番地 四番町住宅1008号  
⑱ 発 明 者 土 肥 義 治 横浜市旭区今宿町2617番地の39  
⑱ 発 明 者 植 木 聡 志木市館2-4番7-301号  
⑲ 出 願 人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

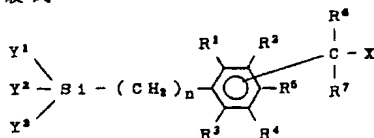
1. 発明の名称

オレフィン重合用触媒

2. 特許請求の範囲

(a) (i) 金属酸化物と、

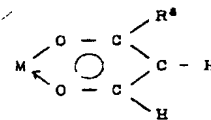
(ii) 一般式



〔但し、Y<sup>1</sup>～Y<sup>3</sup>は同一か異なるハロゲン原子若しくは炭素数1～8個のオキシヒドロカルビル基、nは1～9の整数、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は同一か異なる水素原子若しくは炭素数1～8個の炭化水素基、R<sup>7</sup>は同一か異なる水素原子若しくは炭素数1～5個のアルキル基、Xはハロゲン原子を示す。〕で表わされるケイ素化合物を接触させ、次いで

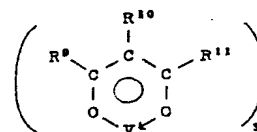
(i) 一般式

(1)



〔但し、Mはアルカリ金属、R<sup>8</sup>は炭素数1～8個の炭化水素基を示す。〕で表わされる有機アルカリ金属化合物と接触させた後、

(ii) 一般式



〔R<sup>9</sup>～R<sup>11</sup>は水素原子又は炭素数1～8個の炭化水素基を示す。但し、R<sup>9</sup>～R<sup>11</sup>の少なくとも一つは水素原子である必要があるが、R<sup>9</sup>～R<sup>11</sup>の全部が水素原子であつてはならない。〕で表わされるバナジウム化合物を接触させることからなる触媒成分と、

(b) 周期表第I族ないし第II族金属の有機金属

## 化合物

とからなるオレフィン重合用触媒。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の技術分野

本発明は、オレフィン重合用触媒に関する。

## 従来の技術

V(アセチルアセトナト)<sub>3</sub>、V(2-メチル-1,3-ブタンジオナト)<sub>3</sub>等のバナジウム化合物と、ハロゲン化有機アルミニウム化合物とからなる触媒が、プロピレンの重合、特にリビング重合に有効であり、そこでは分子量分布が単分散に近いポリマーが得られることが知られている[Macromolecules, 12, 814 (1979), Makromol. Chem., Rapid. Commun. 6, 639 (1985)]。

## 発明が解決しようとする問題点

上記の触媒は、溶媒に可溶な均一系触媒であるため、生成したポリマーも溶媒に溶解している。この系では、生成したポリマーを溶媒から分離するのが容易でなく、従つて特にブロック

されている。

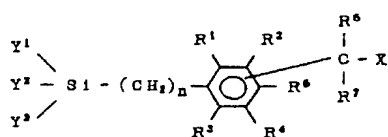
本発明者らは、これらの技術を参考にして鋭意研究を行った結果、金属酸化物と特定のケイ素化合物及び特定の有機アルカリ金属化合物を接触させることによつて得られる固体物に、前記のバナジウム化合物を接触させることによつて得られる固体触媒成分と有機金属化合物からなる触媒が本発明の目的を達成し得ることを見出して本発明を完成した。

## 発明の要旨

本発明の要旨は、

(a) (i) 金属酸化物と、

(ii) 一般式



[但し、Y<sup>1</sup>～Y<sup>3</sup>は同一か異なるハロゲン原子若しくは炭素数1～8個のオキシヒ

共重合の場合にプロセス上の制約を受ける。又、溶液重合のため、重合系のポリマー濃度を余り高くすることができないという問題がある。

## 問題点を解決するための手段

## 発明の目的

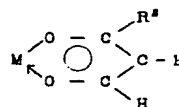
溶液重合の場合の上記の弊害を解消する手段の一つに固体の触媒を用いるスラリー重合法がある。本発明は、前記バナジウム化合物を触媒成分として含むオレフィン重合用の固体触媒を提供することを目的とする。

一方、シリカ等の金属酸化物に種々のケイ素化合物を担持せしめ、これを触媒又はその先駆体として使用する方法については、例えば

"Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis" John Wiley & Sons, (1980), 52～55頁等で報告されている。又、クロロベンジル基( $-\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{Cl}$ )の塩基をアセチルアセトンのような化合物で置換し、バナジウムイオンの配位子とする方法については、J. Catal., 48巻, 284頁(1977)に報告

ドロカルビル基、nは1～9の整数、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は同一か異なる水素原子若しくは炭素数1～8個の炭化水素基、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一か異なる水素原子若しくは炭素数1～3個のアルキル基、Xはハロゲン原子を示す。)で表わされるケイ素化合物を接触させ、次いで

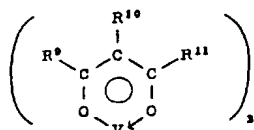
(i) 一般式



[但し、Mはアルカリ金属、R<sup>6</sup>は炭素数1～8個の炭化水素基を示す。]で表わされる有機アルカリ金属化合物と接触させた後、

(ii) 一般式

特開昭62-275106(3)



[  $R^9 \sim R^{11}$  は水素原子又は炭素数1～8個の炭化水素基を示す。但し、 $R^9 \sim R^{11}$ の少なくとも一つは水素原子である必要があるが、 $R^9 \sim R^{11}$ の全部が水素原子であつてはならない。]で表わされるバナジウム化合物を接触させることからなる触媒成分と、  
(b) 周期表第Ⅰ族ないし第Ⅲ族金属の有機金属化合物  
とからなるオレフィン重合用触媒にある。

#### 触媒成分調製のための原料

##### (i) 金属酸化物

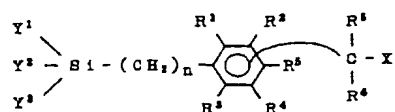
本発明で用いられる金属酸化物は、元素の周期表第Ⅲ族～第Ⅳ族の元素の群から選ばれる元素の酸化物であり、それらを例示すると、 $B_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $BaO$ 、 $ThO_2$ 等が挙げられる。

は、得られるオレフィン重合体の形体に影響を及ぼすことが多いので、適宜調節することが望ましい。

本発明に係る触媒成分は、金属酸化物の表面に存在する水酸基を利用してバナジウム化合物を固定化担持するものである。従つて、金属酸化物は、使用に当つて吸着水を除去する目的等から、100～400℃、好ましくは150～300℃で窒素気流下又は真空中で焼成し、更には大気と直接接しないように取扱うのが望ましい。

##### (ii) ケイ素化合物

本発明で用いられるケイ素化合物は、一般式



[但し、 $Y^1 \sim Y^3$ 、 $n$ 、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ は前記と同意義。]で表わされる。

更に、これら金属酸化物を含む複合酸化物、例えば  $SiO_2-MgO$ 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 $SiO_2-TiO_2$ 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 $SiO_2-TiO_2-MgO$ 等も使用し得る。これらの中でも  $B_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ が望ましく、特に  $SiO_2$ が望ましい。

上記の金属酸化物及び複合酸化物は、基本的には吸着水を含まないことが望ましいが、通常混在する程度の微量の水分の混入は許される。又、金属酸化物の性質を著るしく損なわない程度の不純物の混入も許される。許容される不純物としては、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、硝酸カリウム、硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウム等の酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩等が挙げられる。

これら金属酸化物の形状は通常粉末状のものが用いられる。粉末の大きさ及び形状等の形体

上記式に含まれる具体例を以下に説明する。

$Y^1 \sim Y^3$  : F, Cl, Br, I,  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ ,  $OC_3H_7$ ,  $Oi-C_3H_7$ ,  $OC_4H_9$ ,  $Oi-C_4H_9$ ,  $OC_6H_{13}$ ,  $OC_8H_{17}$ ,  $OC_6H_5$ ,  $OCH_2C_6H_5$ ,  $OCH_2CH_2C_6H_5$ 等が挙げられ、好ましくはCl, Br,  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ ,  $OC_6H_5$ ,  $OCH_2C_6H_5$ であり、特に好ましくはCl,  $OC_2H_5$ である。

$n$  : 好ましくは1～3の整数である。

$R^1 \sim R^5$  : H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $i-C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ ,  $i-C_4H_9$ ,  $C_6H_{13}$ ,  $C_8H_{17}$ ,  $C_6H_5$ ,  $C_6H_5CH_2$ 等が挙げられ、好ましくはH,  $CH_3$ である。

$R^6$ ,  $R^7$  : H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $i-C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ が挙げられ、好ましくはHである。

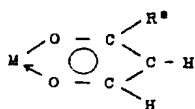
$X$  : Cl, Br, Iが挙げられ、好ましくはClである。

これらの中でも特に、クロロメチルベンジルトリクロロシラン [ $Cl_3SiCH_2-C_6H_4-CH_2Cl$ ]、

クロロメチルフエネチルトリクロロシラン  
 $[Cl_3Si(CH_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2Cl]$ 、クロロメチル 3-  
 フエニルプロピルトリクロロシラン $[Cl_3Si$   
 $(CH_2)_3-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2Cl]$ 、クロロメチルベンジル  
 トリエトキシシラン $[(H_3C_2O)_3SiCH_2-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2Cl]$ 、  
 クロロメチルフエネチルトリエトキシシラン、  
 クロロメチル 3-フエニルプロピルトリエトキ  
 シシラン等が最も好ましい。

(イ)有機アルカリ金属化合物

本発明で用いられる有機アルカリ金属化合物  
 は、一般式



[但し、M 及び R<sup>8</sup> は前記と同意義。]で表わ  
 される。

上記式に含まれる具体例を以下に説明する。

M: Li, Na, K, Rb, Cs が挙げられ、好ま  
 しくは Na, K である。

R<sup>9</sup>/R<sup>11</sup>: CH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
 CH<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
 CH<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>,  
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>

○ R<sup>10</sup> が炭化水素基であり、R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> のいづ  
 れかが水素原子で他が炭化水素基である場合。

R<sup>10</sup>/R<sup>9</sup> 又は R<sup>11</sup>: CH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/CH<sub>3</sub>,  
 CH<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/CH<sub>3</sub>,  
 CH<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>/  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>/  
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>/  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>

○ R<sup>10</sup> が水素原子であり、R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> のいづれ  
 が水素原子で他が炭化水素基である場合。

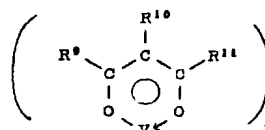
R<sup>9</sup> 又は R<sup>11</sup>: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>  
 等が挙げられ、これらの内でも特に下記の化合  
 物が望ましい。

R<sup>9</sup>: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>, 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 1-  
 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> 等が  
 挙げられ、好ましくは CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> で  
 ある。

これらの内でも、特にナトリウム 1,3-ブタ  
 ジオナト、カリウム 1,3-ブタンジオナト、  
 ナトリウム 1-フエニル-1,3-プロパンジオ  
 ナトが好ましい。

(ロ)バナジウム化合物

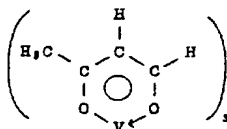
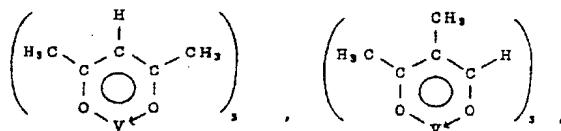
本発明で用いられるバナジウム化合物は、一  
 般式



[但し、R<sup>9</sup> ~ R<sup>11</sup> は前記と同意義。]で表わ  
 される。

上記式に含まれる具体例を以下に説明する。

○ R<sup>10</sup> が水素原子であり、R<sup>9</sup> と R<sup>11</sup> が炭化水素  
 基である場合。



#### 触媒成分の調製法

本発明に係る触媒成分は、金属酸化物 (a 成  
 分) とケイ素化合物 (b 成分) を接触させ、次  
 いで有機アルカリ金属化合物 (c 成分) と接  
 触させた後、バナジウム化合物 (d 成分) と接  
 触させることにより調製することができる。

#### a 成分と b 成分の接触

a 成分と b 成分の接触は、不活性媒体の存在  
 下又は不存在下に両者を混合撹拌することによ  
 りなされる。

不活性媒体としては、ペンタン、ヘキサン、

ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素、1,2-ジクロルエタン、1,2-ジクロルプロパン、四塩化炭素、塩化ブチル、塩化イソアミル、ブロムベンゼン、クロルトルエン等のハロゲン化炭化水素等が使用し得る。

a成分とb成分の接触は、通常-20℃～+150℃で0.1～100時間行なわれる。又、接触割合は、モル比で $b/a = 0.005 \sim 1.0$ である。

a成分とb成分の接触により得られた固体状生成物（以下、反応生成物Ⅰという。）は、次の接触に供されるが、必要に応じて接触に先立つて適当な洗浄剤、例えば前記の不活性媒体で洗浄してもよい。

#### 反応生成物Ⅰとc成分の接触

両者の接触は、通常-20℃～+150℃で0.1～100時間行なわれる。c成分は反応生成物Ⅰを調製する際に用いられたb成分に対してモル比で通常0.1～20モル用いられる。

塩酸、硝酸、硫酸等が挙げられる。

#### 反応生成物Ⅱとd成分の接触

反応生成物Ⅱとd成分の接触は、不活性媒体の存在下又は不存在下に両者を混合撹拌することにより行なわれる。接触は、通常-20℃～+150℃で0.1～100時間行なわれる。d成分は、使用したb成分1モルに対して通常0.1～10モル用いられる。不活性媒体としては、前記a成分とb成分の接触の際に用い得る炭化水素、ハロゲン化炭化水素が挙げられる。

上記のようにして本発明に係る触媒成分は製造することができるが、該触媒成分は、必要に応じてヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素で洗浄することができ、更に必要に応じて乾燥することができる。

#### オレフィン重合用触媒

本発明は、上記のようにして得られた触媒成分と周期表第Ⅰ族ないし第Ⅲ族金属の有機金属化合物とを組み合わせたオレフィン重合用触媒で

接触の際に、一般式  $MeX$  で表わされるアルカリ金属ハロゲン化物を反応促進剤として用いることができる。式において、 $Me$  はアルカリ金属を示し、具体的には  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$  であり、 $X$  はハロゲン原子を示し、望ましくはヨウ素である。アルカリ金属ハロゲン化物は、c成分1モルに対して0.05～0.5モル使用される。

反応生成物Ⅰとc成分の接触を極性溶媒の存在下で行つてもよい。極性溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル、酢酸エチル、ギ酸ブチル等のエステル、アセトン、メチルエチルケトン等のケトンが挙げられる。これらの中でもアセトンが特に好ましい。

反応生成物Ⅰとc成分の接触により得られた固体状生成物（以下、反応生成物Ⅱという。）は、次のd成分との接触に先立つて、洗浄剤で洗浄するのが望ましい。洗浄剤としては、鉱酸又はその水溶液が使用される。鉱酸としては、

ある。

#### Ⅰ族ないしⅢ族金属の有機金属化合物

該有機金属化合物としては、リチウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛及びアルミニウム等の有機化合物が使用し得る。これらの中でも特に、有機アルミニウム化合物が好適である。用い得る有機アルミニウム化合物としては、一般式  $R_nAlX_{3-n}$  （但し、 $R$  はアルキル基又はアリール基、 $X$  はハロゲン原子又は水素原子を示し、 $n$  は  $1 \leq n < 3$  の範囲の任意の数である。）で示されるものであり、例えばジアルキルアルミニウムモノハライド、モノアルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムセスキハライドなどの炭素数1ないし18個、好ましくは炭素数2ないし6個のアルキルアルミニウム化合物又はその混合物もしくは錯化合物が特に好ましい。具体的には、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウ

ムクロリドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムジブロミド、エチルアルミニウムジブロミド、エチルアルミニウムジアイオダイド、イソブチルアルミニウムジクロリドなどのモノアルキルアルミニウムジハライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド等が挙げられる。

該触媒成分と該有機金属化合物の使用割合は、該触媒成分中のバナジウム1グラム原子当り該有機金属化合物1～1.000グラムモルである。

本発明の触媒は、エチレン又はプロピレンの単独重合、エチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等の $\alpha$ -オレフィンとの共重合、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合用として有用である。

#### オレフィンの(共)重合

(共)重合反応は、(共)重合反応に対して

タノール、イソプロパノール等)、エステル(安息香酸エチル、酢酸エチル等)等が挙げられる。促進剤の使用量は、該触媒成分中のバナジウム1グラム原子当り、通常0.1～2グラムモルである。

#### 発明の効果

本発明の重合触媒を用いることにより、従来のV(アセチルアセトナト)<sub>3</sub>、V(2-メチル-1,3-ブタンジオナト)<sub>3</sub>系触媒では不可能であつたオレフィンのスラリー重合が可能となつた。従つて、特にプロピレン等のリビング(共)重合の場合にポリマーと溶媒の分離が容易になり、これはブロック共重合の際に有利であると共に、重合系のポリマー濃度を高めることを可能にした。

#### 実施例1


##### 触媒成分の調製

マグネテックスターラが入り、充分窒素置換した反応容器に、予め300℃で4時間真空中焼成したシリカ(DAVISON社製、商品名Q-

不活性で、かつ重合時に液状である溶媒中で行なうのが望ましく、該溶媒としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素、シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。又、 $\alpha$ -オレフィンモノマーからなる溶媒中で重合することも可能である。

(共)重合温度は、通常-100℃～+150℃の範囲である。(共)重合温度を低温、特に-60℃以下にすると、得られるポリマーは単分散に近い分子量分布を持つ。特に-65℃以下では、 $\bar{M}_w$ (重合平均分子量)/ $\bar{M}_n$ (数平均分子量)=1.05～1.50のリビング重合体とすることができる。又、(共)重合温度を高めると、分子量分布は広がるが、ポリマーの収率を向上することができる。

又、(共)重合反応時に、反応促進剤を用いることができる。反応促進剤としては、アニソール、水、酸素、アルコール(メタノール、エ

952、比表面積302m<sup>2</sup>/g、細孔容積154cm<sup>3</sup>/g、平均細孔半径204Å)5gを入れた。次に、トルエン50ml及びクロロメチルフェエチルトリクロロシラン[Cl<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>--CH<sub>2</sub>Cl]2ミリモルを加え、トルエン還流下6時間攪拌して反応を行つた後、室温で12時間攪拌を継続した。得られた固形生成物をトルエンにより5回洗浄した後、減圧下乾燥した。元素分析の結果、この固形生成物Iは1g当り、水素4.0ミリモル、炭素1.9ミリモル、塩素0.10ミリモル含んでいることが判明した。この固形生成物I5gに、ナトリウム1.3-ブタンジオナト4ミリモル、ヨウ化ナトリウム0.8ミリモル及びアセトン50mlを加え、ナトリウム1.3-ブタンジオナト及びヨウ化ナトリウムが溶解する迄室温で攪拌した。その後、内容物を40～50℃で1時間攪拌し、更に0℃で3時間攪拌した。得られた固形生成物を5%塩酸水溶液で5回洗浄した後、減圧下乾燥した。元素分析の結果、この固形生成物IIは、1g当り水素5.5



ミリモル、即ち2.5ミリモル含んでいることが判明し、反応は観測されなかつた。

上記で得られた固形生成物Ⅱ 5gとトルエン30mlを反応容器に入れ、これにV(2-メチル-1,3-ブタンジオナト)、1.8ミリモルを加え、室温で12時間攪拌した。固形生成物をトルエンで再溶解し、減圧下乾燥して触媒成分を得た。得られた触媒成分を電子スペクトルで測定した結果、バナジウムを0.20ミリモル/g含んでいることが判明した。

#### プロピレンの重合

マグネシウムスターラーが入り、窒素で充分置換した反応容器に、実施例1で得られた触媒成分0.25g(バナジウム0.05ミリモル)及びトルエン25mlを入れ、攪拌しながら-65℃でプロピレン35g(830ミリモル)を加えた。次いで、5.0ミリモルのジエチルアルミニウムクロリドトルエン溶液を加え、-65℃で攪拌下重合を開始した。

3時間後、攪拌を停止して観察したところ、

実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行った。それらの結果を第1表に示した。それらの結果から、-60℃以下の低温ではリビング重合となり、-40℃以上の温度では $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が約2以上の分子重量分布がやゝ広いポリマーが高収率で得られることが判る。

第1表

実施例	ジエチルアルミニウムクロリド (ミリモル)	重合温度 (℃)	$\bar{M}_n$ ( $\times 10^4$ )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	収量 (g)
1	5.0	-65	4.6	1.2	0.17
2	5.0	-70	3.5	1.3	0.12
3	5.0	-60	5.6	1.2	0.57
4	1.0	-60	5.3	1.4	0.28
5	5.0	-40	3.2	2.0	0.99
6	5.0	0	0.85	2.0	0.93
7	1.0	-40	4.1	2.2	2.7
8	1.0	-20	2.0	1.9	1.7

ポリマーは速やかに沈降し、上層液は無色透明であつた。次いで、-78℃に冷却した500mlのエタノール-塩酸溶液に、反応液を注ぎ重合を停止せしめた。生成したポリマーを300mlのエタノールで5回洗浄し、室温で乾燥した。重合結果を第1表に示した。又、得られたポリマーのGPCチャートを図2に示した。なお、ポリマーの $^{13}\text{C-NMR}$ 測定の結果、ラセミダイアドのモル分率は0.8であつた。

#### 比較例1

実施例1で用いた触媒成分の代わりに、V(アセチルアセトナト)<sub>3</sub>を0.05ミリモル用いた以外は、応用例1と同様にしてプロピレンの重合を行った。3時間重合を行った後に、攪拌を停止して重合系を観察したところ、赤褐色の均一溶液であり、ポリマーの沈降は観測されなかつた。

#### 実施例2～8

重合温度又はジエチルアルミニウムクロリドの使用量を第1表に示すように変えた以外は、

#### 実施例9

##### プロピレンとエチレンのブロック共重合

実施例1と同様にしてプロピレンのホモ重合を3時間行なつた後、エチレンを1.8g(420ミリモル)重合系内導入し、エチレンとプロピレンのランダム共重合を行った。10分後に、実施例1と同様にして重合を停止せしめ、ポリプロピレンとエチレン-プロピレンランダム共重合体からなるブロック共重合体を0.88g得た。

共重合体の $\bar{M}_n = 208000$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.1$ 、プロピレン含量54モル%、ホモポリプロピレン部分=20重量%であつた。得られた共重合体のGPCチャートを図2に示す。

#### 実施例10

##### 触媒成分の調製

実施例1と同様にして得た固形生成物Ⅱ5g、トルエン30ml及びV(アセチルアセトナト)<sub>3</sub>2.0ミリモルを実施例1と同様にして接触させて、バナジウム含有量0.15ミリモル/gの触

媒成分を調製した。

#### プロピレンの重合

実施例10で得られた触媒成分を用いた以外は、実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行ない0.05gの収量でポリプロピレンを得た。ポリプロピレンの $\bar{M}_n = 42000$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.3$ であった。

#### 実施例11

##### 触媒成分の調製

実施例1と同様にして得た固形生成物Ⅱ5g、トルエン30ml及びV(1,3-ブタンジオナト)<sub>3</sub>20ミリモルを実施例1と同様にして接触させて、バナジウム含有量0.18ミリモル/gの触媒成分を調製した。

#### プロピレンの重合


実施例11で得られた触媒成分を用いた以外は実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行ない、 $\bar{M}_n = 44000$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.4$ のポリプロピレンを0.13g得た。

#### 実施例12

プロピレンを0.37g得た。

#### 実施例14

##### 触媒成分の調製

実施例1の触媒成分の調製の際に用いたクロロメチルフエネルトリクロロシランの代りに、クロロメチル-3-フェニルプロピルトリエトキシシラン[(H<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>--CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl]を用いた以外は、実施例1と同様にしてバナジウム含有量0.14ミリモル/gの触媒成分を調製した。

#### プロピレンの重合

上記で得られた触媒成分を用いた以外は、実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行つた。その結果を第2表に示した。

#### 実施例15

##### 触媒成分の調製

実施例1の触媒成分の調製の際に用いたナトリウム1,3-ブタンジオナトの代わりにカリウム1,3-ブタンジオナトを、ヨウ化ナトリウムの代わりにヨウ化カリウムをそれぞれ用いた以

#### プロピレンの重合

マグネチックスターラーが入り、空素で充分置換した反応容器に、実施例1で調製した触媒成分0.25g及びトルエン100mlを入れ、これに20℃で内圧が1kg/cm<sup>2</sup>になるようにプロピレンを導入した。次いで50ミリモルのジエチルアルミニウムクロリドトルエン溶液を加え重合を開始した。重合中はプロピレンを導入して内圧を1kg/cm<sup>2</sup>に保持した。

3時間後攪拌を停止し、実施例1と同様にして重合を停止せしめた後、生成したポリマーを洗浄乾燥して $\bar{M}_n = 11400$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4.88$ のポリプロピレンを0.23g得た。

#### 実施例13

##### プロピレンの重合

重合温度を-78℃とし、更にジエチルアルミニウムクロリドの代わりにエチルアルミニウムセスキクロリドを50ミリモル用いた以外は、実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行ない、 $\bar{M}_n = 68000$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.9$ のポリ

外は、実施例1と同様にしてバナジウム含有量0.18ミリモル/gの触媒成分を調製した。

#### プロピレンの重合

上記で得られた触媒成分を用いた以外は、実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行つた。その結果を第2表に示した。

#### 実施例16

##### 触媒成分の調製

実施例1の触媒成分の調製の際に用いたナトリウム1,3-ブタンジオナトの代わりにナトリウム1-フェニル-1,3-プロパンジオナトを、V(2-メチル-1,3-ブタンジオナト)<sub>3</sub>の代わりにV(1-フェニル-1,3-プロパンジオナト)<sub>3</sub>20ミリモルをそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にしてバナジウム含有量0.09ミリモル/gの触媒成分を調製した。

#### プロピレンの重合

上記で得られた触媒成分を用いた以外は、実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行つた。その結果を第2表に示した。

実施例 17

プロピレンの重合

実施例 16 で得られた触媒成分を用い、ジエチルアルミニウムクロリドの代わりにエチルアルミニウムジクロリドを用いて重合温度を $-78^{\circ}\text{C}$ とした以外は、実施例 1 と同様にしてプロピレンの重合を行った。その結果を第 2 表に示した。

用いて重合されたポリマーのGPCチャートである。

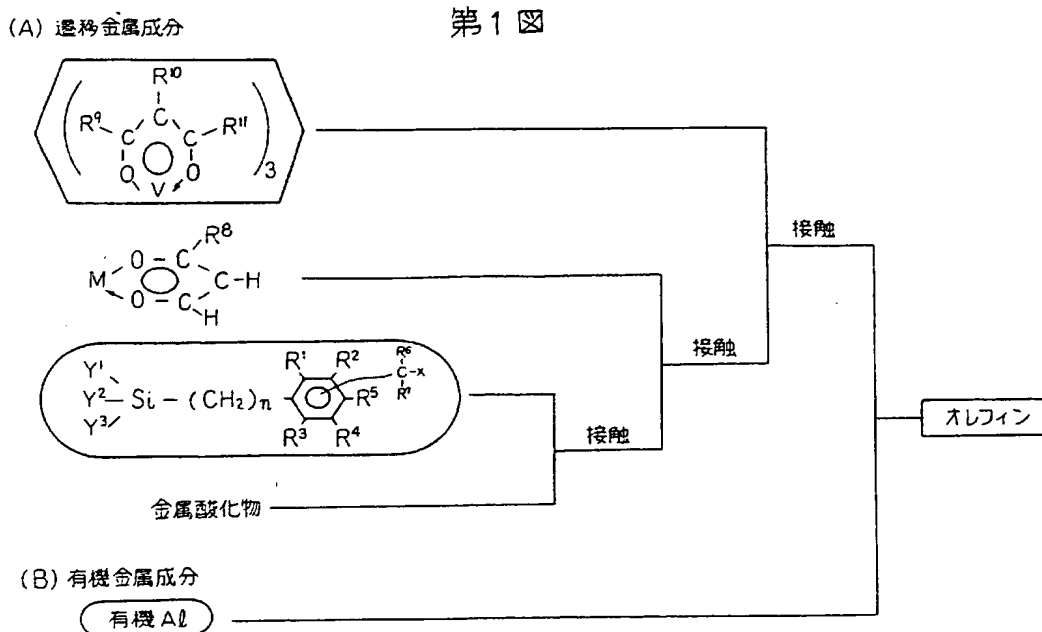
代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一  
代理人 安 西 篤 夫

第 2 表

実施例	$\bar{M}_n$ ( $\times 10^4$ )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	収 量 (%)
14	4.9	1.2	0.13
15	4.1	1.3	0.15
16	4.8	1.3	0.02
17	0.85	2.1	0.08

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明に係る触媒成分調製のフローチャート図であり、第 2 表は本発明の触媒を

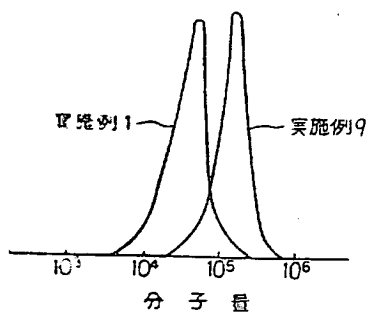


特開昭62-275106(10)

手続補正書(方式)

昭和61年8月7日

第2図



特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許第117552号

2. 発明の名称

オレフィン重合用触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区一ツ橋一丁目1番1号

氏名 トウ ア ケン リョウ コウ ケイ ロウ  
(名称) 東亜総科工業株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号

虎ノ門千代田ビル 電話(504)1894番  
氏名 弁護士(7179) 内田 明

(ほか2名)

5. 補正命令の日付 昭和61年7月2日

(発送日:昭和61年7月29日)

6. 補正により増加する発明の数 ナシ

審査官

7. 補正の対象

明細書の「図面の簡単な説明」の欄

8. 補正の内容

明細書第31頁末行の「第2表」を「第2図」と訂正する。